

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3634258 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 36 34 258.0
㉑ Anmeldetag: 8. 10. 88
㉒ Offenlegungstag: 21. 4. 88

⑤ Int. Cl. 4:
C 07 D 487/08
B 01 J 27/18
// (C 07 D 487/08,
241:04) B 01 J 27/182

Behördeneigentum

DE 3634258 A1

㉑ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

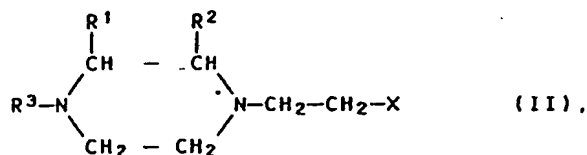
㉒ Erfinder:
Hoelderich, Wolfgang, Dr., 6710 Frankenthal, DE;
Schneider, Kurt, Dr., 6702 Bad Dürkheim, DE; Best,
Walter, Dr., 6714 Weisenheim, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung von 1,4-Diazabicyclo(2,2,2)-octanen

Die Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,4-Diazabicyclo(2,2,2)-octan und C-substituierten 1,4-Diazabicyclo(2,2,2)-octanen der Formel (I)



in der R¹ und R² Wasserstoff-, Alkyl- mit 1 bis 4 C-Atomen oder Alkenylreste mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten können, wobei man heterocyclische Amine der Formel (II)



in der R¹ und R² obige Bedeutung haben und R³ Wasserstoff- oder Hydroxyethyl- oder Aminoethyl- und X Hydroxyl-, Amino-, Hydroxyethyl- oder Aminoethylreste bedeuten, in Gegenwart von Zirkonphosphaten als Katalysatoren umgesetzt. Bevorzugte Ausgangsstoffe sind z. B. Monohydroxyethylpiperazin und/oder Dihydroxyethylpiperazin.

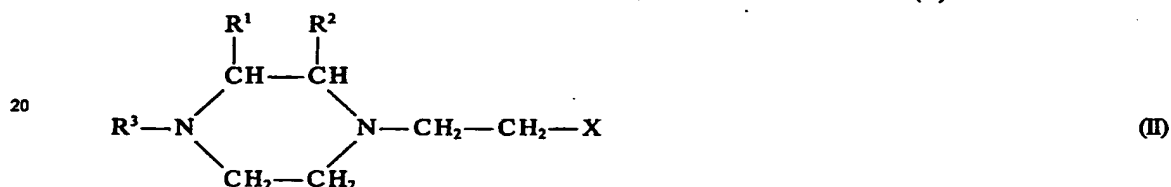
DE 3634258 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 1,4-Diazabicyclo(2,2,2)-octan und C-substituierten 1,4-Diazabicyclo(2,2,2)-octanen der Formel (I)



15 in der R¹ und R² Wasserstoff-, Alkyl- mit 1 bis 4 C-Atomen oder Alkenylreste mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten können, dadurch gekennzeichnet, daß man heterocyclische Amine der Formel (II)



25 in der R¹ und R² obige Bedeutung haben und R³ Wasserstoff- oder Hydroxyethyl- oder Aminoethyl- und X Hydroxyl-, Amino-, Hydroxyethyl- oder Aminoethylreste bedeuten, in Gegenwart von Zirkonphosphaten als Katalysatoren umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Monohydroxyethylpiperazin und/oder Dihydroxyethylpiperazin als Ausgangsstoffe einsetzt.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,4-Diazabicyclo(2,2,2)-octan (DABCO) und dessen C-substituierten Derivaten.

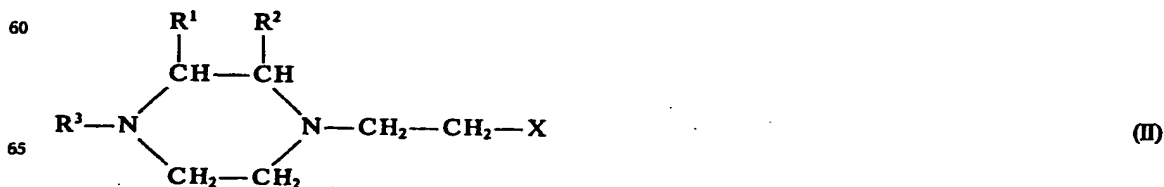
35 Es ist bekannt, daß man DABCO und seine Derivate aus heterocyclischen Aminen heterogenkatalysiert herstellen kann. Als Heterogenkatalysatoren hat man bisher Phosphate des Ca, Sr, Ba, Zn, La, Al, Co, Ni, Ce eingesetzt. Derartig gefällte Phosphate liefern unbefriedigende Ausbeuten.

Es ist auch bekannt, Aluminiumsilikatzeolithe des Pentasiltyps als Heterogenkatalysatoren einzusetzen (EP 1 58 319). Die Ausbeuten sind klein; bei niedrigem Umsatz werden zwar hohe Selektivitäten, bei hohem Umsatz jedoch niedrige Selektivitäten gefunden. Mit A-Zeolithen (DE-PS 24 34 913) und Silica-Alumina-Crackkatalysatoren (US-PS 31 66 558) als Katalysatoren werden ebenfalls nur niedrige Ausbeuten erzielt. Weiterhin weist das Reaktionsprodukt eine Reihe unerwünschter Nebenprodukte wie N-Alkylpiperazine und Pyrazin-Derivate auf. Die Nebenprodukte haben physikalische Eigenschaften ähnlich dem DABCO und können daher durch Destillation und Kristallisation nur unvollständig abgetrennt werden. Für die Weiterverarbeitung werden 45 aber an die Reinheit des DABCO hohe Anforderungen gestellt.

Es wurde gefunden, daß man 1,4-Diazabicyclo(2,2,2)-octan und C-substituierte 1,4-Diazabicyclo(2,2,2)-octane der Formel (I)



in der R¹ und R² Wasserstoff-, Alkyl- mit 1 bis 4 C-Atomen oder Alkenylreste mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten können, wenn man heterocyclische Amine der Formel (II)



in der R¹ und R² obige Bedeutung haben und R³ Wasserstoff-, Hydroxyethyl-, Aminoethyl- und X Hydroxyl-,

Amino-, Hydroxyethyl- oder Aminoethylreste bedeuten, in Gegenwart von Zirkonphosphaten als Katalysatoren umgesetzt.

Vorzugsweise kann man als Verbindungen der Formel II Monohydroxyethylpiperazin, Dihydroxyethylpiperazin, Monoaminoethylpiperazin, Aminoethylhydroxyethylpiperazin oder Gemische dieser Stoffe umsetzen.

Die Zirkonphosphate — hierzu gehören auch die Zirkonphosphorsilikate — können nach ihrer Isolierung, Trocknung bei 100 bis 160°C, vorzugsweise 110°C und Calcinierung bei 450 bis 550°C, vorzugsweise 500 bis 540°C, mit einem Bindemittel im Verhältnis 90 : 10 bis 40 : 60 Gew.-% zu Strängen oder Tabletten verformt werden. Als Bindemittel eignen sich diverse Aluminiumoxide, bevorzugt Boehmit, amorphe Aluminiumsilikate mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 25 : 75 bis 95 : 5, insbesondere 75 : 25, Siliciumdioxid, bevorzugt hochdisperses SiO_2 , Gemische aus hochdisperssem SiO_2 und hochdisperssem Al_2O_3 sowie Ton. Nach der Verformung werden die Extrudate oder Preßlinge bei 110°C/16 h getrocknet und bei 500°C/16 h calciniert.

Man erhält gut geeignete Katalysatoren, wenn die Zirkonphosphate und Zirkonphosphorsilikate direkt nach der Trocknung verformt werden und erstmals nach der Verformung einer Calcinierung unterworfen werden. Die Zirkonphosphate und Zirkonphosphorsilikate können in reiner Form, ohne Binder, als Stränge oder Tabletten eingesetzt werden, wobei als Versträngungs- oder Peptisierungshilfsmittel z. B. Ethylcellulose, Stearinsäure, Kartoffelstärke, Ameisensäure, Oxalsäure, Essigsäure, Salpetersäure, Ammoniak, Amine, Silikoester und Graphit oder deren Gemische verwendet werden können.

Wenn bei der Umsetzung an den Zirkonphosphaten und Zirkonphosphorsilikaten eine durch Koksabscheidung bedingte Desaktivierung eintritt, empfiehlt es sich, diese durch Abbrennen der Koksablagerung mit Luft oder mit einem Luft/ N_2 -Gemisch bei 400 bis 550°C, insbesondere 500 bis 540°C, zu regenerieren.

Durch partielle Verkokung (pre-coke) ist es möglich, die Aktivität des Katalysators für ein Selektivitätsoptimum des gewünschten Reaktionsproduktes einzustellen.

Die Zirkonphosphate können wahlweise als 2- bis 4-mm Stränge oder als Tabletten mit 3 bis 5 mm Durchmesser oder als Pulver mit Teilchengrößen von 0,1 bis 0,5 mm oder als Wirbelkontakt eingesetzt werden.

Die Reaktion wird vorzugsweise in der Gasphase bei 200 bis 500°C, insbesondere bei 300 bis 450°C, und einer Belastung WHSV = 0,1 bis 20 h^{-1} , insbesondere 0,5 bis 5 h^{-1} (g Ausgangsstoff/g Katalysator und Stunde). Im allgemeinen steigt der Umsatz mit steigender Temperatur stark an, während die Selektivität in einem bestimmten Temperaturbereich nur wenig zurückgeht. Es ist auch möglich, die Reaktion in der Flüssigphase (Suspension-, Riesel- oder Sumpffahrweise) durchzuführen. Das Verfahren kann bei Normaldruck oder erhöhtem Druck diskontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich, durchgeführt werden.

Schwerflüchtige oder feste Ausgangsstoffe können in gelöster Form z. B. in Wasser-, THF-, Toluol- oder Petroether-Lösung, aber auch in Verdünnung mit diesen Lösungsmitteln oder Inertgasen wie N_2 , Ar eingesetzt werden.

Nach der Umsetzung werden die entstandenen 1,4-Diazabicyclo(2,2,2)-octane nach üblichen Verfahren, z. B. durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch isoliert; nicht umgesetzte Ausgangsstoffe werden gegebenenfalls zurückgeführt.

Beispiele 1 bis 10

Die Reaktion wird unter isothermen Bedingungen in einem Rohrreaktor (Wendel 0,2 cm, 90 cm Länge) in der Gasphase mindestens 6 Stunden lang durchgeführt. Die Trennung und Charakterisierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach üblichen Methoden. Die quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte und der Ausgangsstoffe erfolgt gaschromatographisch nach üblichen Methoden.

Die in den Beispielen verwendeten Katalysatoren sind:

Katalysator A

Im Handel erhältliches Zirkonphosphat (CZP 100®) wird mit Verformungshilfsmitteln zu 2 mm-Strängen verformt, bei 110°C getrocknet und bei 500°C/16 h calciniert.

Katalysator B (Vergleichskatalysator)

BPO_4 wird hergestellt, indem man 49 g H_3BO_3 mit 117 g H_3PO_4 (75%ig) in einem Knetter zusammengibt, überschüssiges Wasser abdampft und das Umsetzungsprodukt zu 3 mm-Strängen verformt. Diese Stränge werden bei 100°C getrocknet und bei 350°C calciniert. Katalysator B enthält 8,77 Gew.-% B und 28,3 Gew.-% P.

Katalysator C (Vergleichskatalysator)

CePO_4 wird durch Fällung aus 52 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ und 56 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ erhalten. Nach der Filtration wird das Material zu Strängen verformt, bei 120°C getrocknet und bei 450°C calciniert. Katalysator C enthält 47,1 Gew.-% Ce und 12,7 Gew.-% P.

Katalysator D (Vergleichskatalysator)

Katalysator D ist ein gefälltes Aluminiumphosphat, das durch Fällung aus $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - H_3PO_4 -Lösung mit NH_3 bis pH = 6–7 erhalten wird. Nach Abfiltrieren des Niederschlags wird bei 110°C getrocknet und bei 500°C calciniert. Katalysator D enthält 28,5 Gew.-% Al und 13,2 Gew.-% P.

Katalysator E (Vergleichskatalysator)

Boehmit wird mit Verformungshilfsmitteln zu 2 mm Strängen verformt, bei 110°C/16 h getrocknet und bei 500°C/16 h calciniert.

Katalysator F (Vergleichskatalysator)

Al₂O₃-Stränge (D 10-10⁹).

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die mit obigen Katalysatoren erzielten Versuchsergebnisse und Versuchsbedingungen aufgezeigt:

Einsatzlösung I:

Monohydroxyethylpiperazin in Wasser gelöst 25 g : 75 g.

Einsatzlösung II:

Gemisch aus Mono- und Dihydroxyethylpiperazin (Gewichtsverhältnis 20 : 80) in Wasser gelöst 25 g : 75 g.

Tabelle 1

	Beispiel									
	1	2*)	3*)	4*)	5*)	6	7*)	8*)	9*)	10*)
Einsatzlösung	I	I	I	I	I	II	II	II	I	II
Katalysator	A	B	C	D	F	A	B	C	E	F
Temperatur	400°C	400°C	400°C	400°C	400°C	400°C	400°C	400°C	400°C	400°C
WHSV	2 h ⁻¹	2 h ⁻¹	2 h ⁻¹	2 h ⁻¹	2 h ⁻¹	2 h ⁻¹	2 h ⁻¹	2 h ⁻¹	2 h ⁻¹	2 h ⁻¹
Umsatz %	99,8	98,5	98,6	99,8	99,9	99,7	96,0	99,5	100	100
Selektivität %										
DABCO	70,7	27,7	28,7	67,4	60,9	79,4	13,2	67,0	69,8	66,9
Piperazin	15,1	19,8	26,4	14,6	18,2	4,7	19,7	13,3	14,7	15,3

*) Vergleichsbeispiel.